

45

Norme internationale



5478

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

## Caoutchouc — Détermination de la teneur en styrène — Méthode par nitration

*Rubber — Determination of styrene content — Nitration method*

Première édition — 1980-12-15

CDU 678.7 : 678.012.4

Réf. n° : ISO 5478-1980 (F)

Descripteurs : caoutchouc, caoutchouc butadiène-styrène, analyse chimique, dosage, styrène.

Prix basé sur 4 pages

## Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique correspondant. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO.

La Norme internationale ISO 5478 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 45, *Élastomères et produits à base d'élastomères*, et a été soumise aux comités membres en mars 1977.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

Afrique du Sud, Rép. d'	Hongrie	Royaume-Uni
Allemagne, R. F.	Irlande	Suède
Australie	Italie	Tchécoslovaquie
Autriche	Mexique	Thaïlande
Belgique	Nouvelle-Zélande	Turquie
Brésil	Pays-Bas	URSS
Canada	Pologne	USA
France	Roumanie	

Le comité membre du pays suivant l'a désapprouvée pour des raisons techniques :

Inde

# Caoutchouc — Détermination de la teneur en styrène — Méthode par nitration

## 1 Objet et domaine d'application

**1.1** La présente Norme internationale spécifie une méthode de détermination de la teneur en styrène de tous les types de caoutchouc styrène-butadiène (SBR), y compris les types étendus aux huiles.

**1.2** La méthode est applicable aux caoutchoucs styrène-butadiène, renforcés avec des homopolymères de styrène, pour donner la teneur en styrène total.

**1.3** Elle est applicable aux vulcanisats de mélanges de SBR avec d'autres polymères (NR, BR, IR et CR) et est considérée comme une méthode permettant d'évaluer la teneur en SBR des mélanges, si la teneur en styrène du SBR est connue et à la condition qu'aucun autre produit contenant du styrène ne soit présent.

**1.4** Aucun autre produit aromatique non extractible, absorbant dans la région spectrale spécifiée, n'interférera avec cette méthode.

**1.5** La méthode peut donner des résultats faibles lorsque la teneur en charges minérales, insolubles dans l'acide nitrique, est supérieure à 5 %.

## 2 Références

ISO 1407, *Caoutchouc — Détermination de l'extrait par les solvants.*

ISO 1795, *Caoutchouc brut en balles — Échantillonnage.*

ISO 1796, *Caoutchoucs bruts — Préparation des échantillons.*<sup>1)</sup>

ISO 4655, *Caoutchouc — Latex de styrène-butadiène renforcé — Détermination de la teneur totale en styrène lié.*

## 3 Principe

**3.1** Extraction de la prise d'essai, puis chauffage au reflux avec de l'acide nitrique pour oxyder le styrène en acide *p*-nitrobenzoïque.

**3.2** Extraction de l'acide *p*-nitrobenzoïque par l'éther éthylique.

**3.3** Extraction de l'acide *p*-nitrobenzoïque par une solution d'hydroxyde de sodium et mesure au spectrophotomètre dans la région ultraviolette du spectre.

## 4 Réactifs et matériaux

Au cours de l'analyse, n'utiliser que des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

**ATTENTION** — En raison de dangers possibles pour la santé et la sécurité inhérents à l'utilisation de cette méthode, observer les précautions particulières à l'emploi de l'éther et des acides. Effectuer les extractions sous une hotte convenablement ventilée et sans oublier de mettre des lunettes de sécurité.

**4.1** Acide nitrique,  $\rho$  1,43 g/cm<sup>3</sup>.

**4.2** Hydroxyde de sodium, solution 5 mol/dm<sup>3</sup>.

Dissoudre 200 g d'hydroxyde de sodium dans l'eau et diluer à 1 000 cm<sup>3</sup>.

**4.3** Hydroxyde de sodium, solution 0,1 mol/dm<sup>3</sup>.

Dissoudre 4 g d'hydroxyde de sodium dans l'eau et diluer à 1 000 cm<sup>3</sup>.

**4.4** Éther diéthylique, exempt de peroxydes.

**4.5** Chlorure de sodium, solution saturée.

**4.6** Sulfate de sodium, anhydre.

**4.7** SBR à teneur en styrène connue, de préférence au voisinage de 23,5 % (*m/m*), pour l'étalonnage du spectrophotomètre.

**4.8** Grains de carborundum pour l'ébullition.

1) Actuellement au stade de projet. (Révision de l'ISO 1796-1972.)

#### 4.9 Acétone.

#### 4.10 Dichlorométhane.

### 5 Appareillage

Appareillage de laboratoire courant et

**5.1 Fioles coniques**, de capacité 100 ou 125 cm<sup>3</sup>, à tubulure en verre dépoli pouvant s'adapter au réfrigérant de Graham (5.2).

**5.2 Réfrigérant de Graham**, refroidi à l'eau, avec joint intérieur, avec rodage conique normalisé pouvant s'adapter aux fioles (5.1).

**5.3 Ampoules à décantation**, de capacité de 500 cm<sup>3</sup>.

**5.4 Spectrophotomètre**, à cuves en silice de 10 mm, capables de mesurer avec précision une absorption comprise entre 260 et 290 nm.

**5.5 Plaque chauffante**, permettant de maintenir un bain d'acide nitrique concentré en ébullition intense pendant 16 à 18 h. (La surface de la plaque chauffante devra atteindre une température d'environ 350 °C.)

#### 5.6 Appareil d'extraction.

Voir ISO 1407.

### 6 Choix de l'échantillon et préparation de la prise d'essai

#### 6.1 Choix de l'échantillon

Pour les caoutchoucs bruts, choisir un échantillon conformément à l'ISO 1795 et le préparer conformément au paragraphe approprié de l'ISO 1796.

#### 6.2 Préparation de la prise d'essai

**6.2.1** Broyer le caoutchouc et en peser, à 0,000 1 g près, une prise d'essai telle que sa masse, en grammes, multipliée par la teneur en styrène estimée, exprimée en pourcentage en masse, soit égale à 4,5. (Le but est d'obtenir une valeur d'absorption finale comprise entre 0,3 et 0,8.)

**6.2.2** Si la teneur en styrène est totalement inconnue, utiliser une prise d'essai de 0,5 g.

#### 6.3 Extraction de la prise d'essai

**6.3.1** Extraire la prise d'essai (6.2) toute une nuit dans l'acétone (4.9), dans l'appareil d'extraction (5.6).

#### NOTES

1 L'objectif de cette extraction préliminaire est d'éliminer les additifs non caoutchoucs et l'huile. Il n'est pas prévu d'éliminer les homopolymères

de styrène ni les résines styréniques si l'on désire déterminer la teneur en styrène total.

2 L'acétone ne dissoudra pas les homopolymères de styrène et c'est un bon solvant pour les caoutchoucs bruts, les mélanges et les vulcanisats de caoutchouc brut, qui peuvent tous être extraits avec ce solvant.

**6.3.2** Si l'on est en présence de matériaux bitumineux, effectuer une extraction complémentaire avec le dichlorométhane (4.10). Les mélanges doivent être vulcanisés avant l'extraction. Cette extraction ne doit pas être effectuée avec des polymères bruts, qui se dissolvent dans le dichlorométhane.

**6.3.3** Sécher le caoutchouc jusqu'à élimination totale des solvants (1 h à 100 °C est généralement suffisante pour éliminer l'acétone).

### 7 Mode opératoire

**7.1** Mettre le caoutchouc extrait sec (6.3) dans une fiole (5.1) ainsi que 20 cm<sup>3</sup> de l'acide nitrique (4.1). (L'acide nitrique devrait être frais. Les anciens lots peuvent donner une nitration inférieure.) Ajouter quelques grains de carborundum pour l'ébullition (4.8).

**7.2** Mettre la fiole sur la plaque chauffante (5.5) froide, adapter au réfrigérant de Graham (5.2) et chauffer à ébullition intense pendant 16 à 18 h ou jusqu'à ce que la solution soit claire et sans trouble. (En commençant sur une plaque chauffante froide, on a une oxydation qui se fait lentement, ce qui diminue la possibilité d'oxydation rapide qui pourrait provoquer une inflammation explosive du caoutchouc. S'il y a des flammes, recommencer tout à fait au début.)

**7.3** Arrêter de chauffer, ajouter 10 à 20 cm<sup>3</sup> d'eau au sommet du réfrigérant et la faire couler dans la fiole à mesure qu'elle se refroidit.

**7.4** Enlever la fiole du réfrigérant en rinçant le joint en verre. Effectuer les opérations de transvasement et d'extraction suivantes avec soin, car il y va de la précision de l'analyse.

**7.5** Transvaser le mélange de réaction dans un béccher de 400 cm<sup>3</sup>, en rinçant avec de petites quantités d'eau distillée. Refroidir à température ambiante et ajouter avec soin 50 cm<sup>3</sup> de la solution d'hydroxyde de sodium (4.2). À l'aide d'un morceau de papier de tournesol ou de papier indicateur de pH, vérifier que la solution est toujours fortement acide; si ce n'est pas le cas, ajouter de l'acide nitrique (4.1) goutte à goutte, jusqu'à ce que le papier de tournesol vire au rouge ou que le papier indicateur de pH indique un pH de 1.

**7.6** Refroidir à température ambiante et transvaser la solution dans une ampoule à décantation (5.3).

**7.7** Secouer la solution dans l'ampoule à décantation avec 50 cm<sup>3</sup> de l'éther diéthylique (4.4) et laisser les couches se séparer. Faire couler la couche aqueuse inférieure dans le béccher de 400 cm<sup>3</sup> précédent (voir 7.5).

**7.8** Ajouter 25 cm<sup>3</sup> de la solution de chlorure de sodium (4.5) dans l'ampoule. Faire couler quelques centimètres cubes dans le bécher pour laver la tige, secouer énergiquement et laisser les couches se séparer.

**7.9** Faire couler la couche aqueuse inférieure dans le bécher de 400 cm<sup>3</sup> (voir 7.7) et la couche étherée dans un bécher de 250 cm<sup>3</sup> contenant 5 g du sulfate de sodium (4.6).

**7.10** Mélanger l'éther avec le sulfate de sodium en tournant et le laisser se déposer.

**7.11** Effectuer un total de trois extractions, en répétant les opérations spécifiées en 7.7 à 7.10, et faire sécher chacun des extraits étherés sur les mêmes 5 g de sulfate de sodium.

**7.12** Recueillir les extraits à l'éther en transvasant chacun d'eux, après séchage, dans la même ampoule à décanter de 500 cm<sup>3</sup>, sèche, et, après que les trois extraits ont été recueillis, ajouter 50 cm<sup>3</sup> de la solution d'hydroxyde de sodium (4.3). Secouer et laisser les couches se séparer. Laisser quelques centimètres cubes de chaque portion fraîche de la solution d'hydroxyde de sodium s'écouler par la tige de l'ampoule de décantation, afin d'éliminer l'hydroxyde de lavage précédent, avant de secouer avec de l'hydroxyde de sodium supplémentaire.

NOTE — Opérer avec soin lorsqu'on secoue l'éther, en raison de la pression engendrée. Boucher l'ampoule et la secouer à l'envers, le robinet d'arrêt étant alternativement fermé pendant l'agitation et ouvert après l'agitation, pour relâcher la pression. Toute perte de liquide est ainsi évitée.

**7.13** Répéter trois fois les extractions de 7.12 pour un total de quatre extractions, en recueillant tous les extraits aqueux alcalins dans une seule fiole jaugée de 250 cm<sup>3</sup>. Tout éther venant au sommet de la fiole jaugée doit être éliminé à la pipette. L'éther soluble doit être négligé.

**ATTENTION : Ne pas distiller pour chasser l'éther en raison du risque possible d'explosion.**

**7.14** Diluer l'ensemble des extraits recueillis en 7.13 avec la solution d'hydroxyde de sodium (4.3), en agitant jusqu'au repère de la fiole jaugée. Secouer et transvaser une portion de 25 cm<sup>3</sup> dans une fiole jaugée de 250 cm<sup>3</sup>, propre et sèche. Amener au trait repère avec la solution d'hydroxyde de sodium (4.3) et mélanger énergiquement. Ceci est la solution d'essai.

**7.15** À l'aide du spectrophotomètre (5.4), mesurer l'absorption de la solution d'essai (7.14) dans une cuve de silice de 10 mm à 265 nm, 274 nm et 285 nm, en utilisant la solution d'hydroxyde de sodium (4.3) comme référence (témoin).

**7.16** Si l'absorption est supérieure à 0,8, refaire l'analyse en utilisant une prise d'essai plus petite, ou bien prendre une portion plus petite pour préparer la solution d'essai de 7.14.

**7.17** Calculer la teneur en styrène selon 9.1 si l'on dispose d'un SBR de référence, ou selon 9.2 si l'on ne dispose pas de SBR de référence.

## 8 Détermination des constantes d'étalonnage ( $K_1$ , $K_2$ et $K_3$ )

**8.1** Pour que l'analyse soit la plus précise possible, il est souhaitable d'étalonner le spectrophotomètre à l'aide d'un échantillon de référence de copolymère contenant du styrène, ayant une teneur en styrène à peu près identique à celle de l'échantillon inconnu. La teneur en styrène d'un échantillon de référence non mélangé et non chargé peut être déterminée, par exemple, par la méthode décrite dans l'ISO 4655.

**8.2** Avec des mélanges contenant d'autres caoutchoucs, pour avoir la précision maximale, il est nécessaire d'étalonner avec un SBR connu et avec la même proportion de tout autre caoutchouc présent dans l'échantillon d'essai, ceci afin d'obtenir une correction pour l'éventuelle absorption de produits nitrés par ces autres caoutchoucs.

**8.3** Pour obtenir les résultats les plus précis possibles, lorsqu'on est en présence de plus de 5 % de charges minérales insolubles dans l'acide nitrique, il est nécessaire de faire l'étalonnage avec un SBR connu mélangé à une même proportion de la charge appropriée.

**8.4** Lorsqu'une extrême précision est demandée, refaire une analyse une fois obtenues les constantes d'étalonnage.

**8.5** Préparer l'échantillon d'étalonnage comme spécifié en 7.1 à 7.16 et déterminer les constantes  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  selon 8.6.

**8.6** Calculer les capacités d'absorption moyennes ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ) du styrène nitré aux longueurs d'onde 265 nm, 274 nm et 385 nm, respectivement, à l'aide de la formule

$$K = \frac{\left[ A \times \frac{V}{m} \right] - K' (1 - X)}{X}$$

où

$K$  est la capacité d'absorption du styrène nitré à la longueur d'onde appropriée;

$A$  est l'absorption (densité optique) à la longueur d'onde appropriée, lue sur le spectrophotomètre;

$V$  est égal à 2,5 dm<sup>3</sup>, si les dilutions utilisées sont celles indiquées en 7.13 et 7.14;

$m$  est la masse, en grammes, de SBR de référence dans le volume  $V$ ;

$K'$  est la capacité d'absorption du produit nitré provenant du polybutadiène, c'est-à-dire

0,373 à 265 nm,

0,310 à 274 nm,

0,265 à 285 nm;

$X$  est la fraction de styrène dans le SBR de référence.

## 9 Expression des résultats

**9.1** La teneur totale en styrène, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$\frac{(S_1 + S_2 + S_3)}{3}$$

où

$$S_1 = (100 A_1/C - 37,3)/(K_1 - 0,373)$$

$$S_2 = (100 A_2/C - 31,0)/(K_2 - 0,310)$$

$$S_3 = (100 A_3/C - 26,5)/(K_3 - 0,265)$$

et

$A_1, A_2, A_3$  sont les absorptions de la solution aux longueurs d'onde 265 nm, 274 nm et 285 nm, respectivement;

$C$  est la concentration, en grammes par décimètre cube, de l'échantillon pour essai dans la solution d'essai (7.14);

$K_1, K_2, K_3$  sont les capacités d'absorption du styrène nitré telles que définies et calculées en 8.6.

**9.2** Dans les cas où l'on ne dispose pas d'un SBR de référence à teneur en styrène connue, la teneur totale en styrène, exprimée en pourcentage en masse est donnée par la formule

$$\frac{(S_1 + S_2 + S_3)}{3}$$

où

$$S_1 = \frac{A_{265} \times 3,83}{C} - 0,57$$

$$S_2 = \frac{A_{274} \times 3,61}{C} - 0,45$$

$$S_3 = \frac{A_{285} \times 4,01}{C} - 0,43$$

et

$A$  est l'absorption à la longueur d'onde spécifiée;

$C$  est la masse de caoutchouc, en grammes par 2,5 dm<sup>3</sup>, dans la solution d'essai (7.14) si l'on utilise les dilutions de 7.13 et 7.14.

## 10 Procès-verbal d'essai

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes :

- a) identification complète de l'échantillon;
- b) référence de la présente Norme internationale;
- c) résultats et forme sous laquelle ils sont exprimés (qu'il s'agisse de 9.1 ou 9.2);
- d) toutes particularités notées au cours de la détermination;
- e) toute opération non comprise dans la présente Norme internationale ou dans les Normes internationales auxquelles il est fait référence, ou toute opération considérée comme facultative.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 5478:1980

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0a02e855-a270-444d-887e-c818a95f49f0/iso-5478-1980>